

AN 2009-R02949 [200977] WPIDS Full-text

TI Manufacture of epichlorohydrin used as raw material of epoxy resin, involves dichlorination-hydrogenating dichlorohydrin to by base having 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol, and liquid-separating resulting liquid

DC A41; A97; E13

IN FUJIMOTO R; ISHIHARA T; KAGAWA N; KITAMURA T; KOYANAGI K; MIKI Y; OTAKA S; TAKENAKA K

PA (OSAS-C) DAISO CO LTD

CYC 1

PI JP 2009263338 A 20091112 (200977)\* JA 19[2] <--

ADT JP 2009263338 A JP 2009-56721 20090310

PRAI JP 2008-98653 20080404

JP 2008-62203 20080312

IPCI C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-26 [I,A]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-08 [I,A]

FCL C07D0301-26; C07D0303-08

Main: C07D0301-26

Secondary: C07D0303-08

FTRM 4C048; 4C048/AA01; 4C048/BB04; 4C048/CC01; 4C048/UU05; 4C048/XX02

AB JP 2009263338 A UPAB: 20091130

NOVELTY - A dichlorohydrin is subjected to dechlorination hydrogenation by base having 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol in the molar ratio of 87:13-100:0, and the resulting reaction liquid containing epichlorohydrin to oil layer and aqueous layer by liquid-separating method to obtain epichlorohydrin.

USE - Manufacture of epichlorohydrin used as raw material of epoxy resin, synthetic rubber, glycidyl ether, glycidyl ester and amine addition product.

ADVANTAGE - The epichlorohydrin is manufactured with high yield.

TECH ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Process: The epichlorohydrin is collected from obtained aqueous layer by distillation process. The epichlorohydrin is obtained by carrying out dechlorination hydrogenation of unreacted dichlorohydrin contained in aqueous layer, by stripping water vapor with epichlorohydrin in aqueous layer. The epichlorohydrin is collected from oil layer by distillation process. The manufacturing process further comprises dechlorination hydrogenation of obtained distillation residue. Preferred Property: The pH of reaction liquid in the liquid separation process is 7-13.

FS CPI

MC CPI: A01-E07; A01-E12; A05-A01A; E07-A03A;

AN 151:529237 CA Full-text  
 TI Manufacture of epichlorohydrin with low wastewater load and energy consumption  
 IN Fujimoto, Ryosuke; Kagawa, Naoto; Takenaka, Keiji; Kitamura, Toru; Otaka, Seiji; Ishihara, Toshiyuki; Miki, Yasushi; Koyanagi, Keiji  
 PA Daiso Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 19pp.  
 CODEN: JKXXAF

DT Patent  
 LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 2009263338	A	20091112	JP 2009-56721	20090310 <-

PRAI	JP 2008-62203	A	20080312
	JP 2008-98653	A	20080404

AB Epichlorohydrin (I) is manufactured by dehydrochlorination of dichlorohydrin comprising 87/13-100/0 1,3-dichloro-2-propanol (II)/2,3-dichloro-1-propanol (III) mixture with bases, followed by separation into aqueous and oil phases. This invention is especially useful for dehydrochlorination of dichlorohydrin manufactured by chlorination of glycerin. Thus, 257.99 g 98.7/1.3 II/III mixture was dehydrochlorinated with 15% aqueous NaOH solution at 30° for 20 min, and separated into 173.20 g oil phase containing I 94.0, II 2.2, and III 2.3%, and 614.74 g aqueous phase containing I 1.9, II 0.1, and III 0.1%. The aqueous phase was distilled under reduced pressure to give 11.45 g oil phase containing I 96.9, II 0.8, and III 0.8%, resulting in I in total yield 96.4%.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-263338

(P2009-263338A)

(43) 公開日 平成21年11月12日(2009.11.12)

(51) Int.Cl.

C07D 301/26

(2006.01)

C07D 303/08

(2006.01)

F I

C07D 301/26

C07D 303/08

テーマコード (参考)

4C048

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2009-56721 (P2009-56721)  
(22) 出願日 平成21年3月10日 (2009.3.10)  
(31) 優先権主張番号 特願2008-62203 (P2008-62203)  
(32) 優先日 平成20年3月12日 (2008.3.12)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
(31) 優先権主張番号 特願2008-98653 (P2008-98653)  
(32) 優先日 平成20年4月4日 (2008.4.4)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000108993  
ダイソー株式会社  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号  
(72) 発明者 藤本 亮輔  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内  
(72) 発明者 香川 尚人  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内  
(72) 発明者 竹中 圭司  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内

最終頁に続く

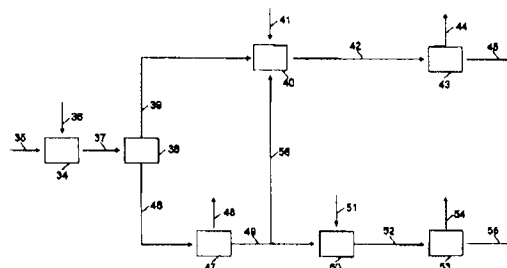
(54) 【発明の名称】 エピクロロヒドリンの新規な製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1, 3-ジクロロ-2-プロパノールを主成分とするジクロロヒドリンを脱塩化水素化するエピクロロヒドリンの製造において、収率、廃水負荷、製造に使用するエネルギーの観点において優れた製造方法を提供することである。

【解決手段】 1, 3-ジクロロ-2-プロパノールを主成分とするジクロロヒドリンを塩基で脱塩化水素化してエピクロロヒドリンが生成する工程において、ジクロロヒドリンを脱塩化水素化した後の反応液が油層と水層との比重差を利用して分液が可能であること、さらにその分液性を脱塩化水素化するジクロロヒドリンの1, 3-ジクロロ-2-プロパノールと2, 3-ジクロロ-1-プロパノールのモル比を87:13~100:0に限定することにより、制御できることを見出し、また、必要であれば得られた油層と水層に中間処理を施すことにより、上記課題を解決した。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

モル比が1, 3-ジクロロ-2-プロパノール: 2, 3-ジクロロ-1-プロパノール  
= 87: 13 ~ 100: 0であるジクロロヒドリンを塩基により脱塩化水素化する工程と

、  
生成したエピクロロヒドリンを含む反応液を油層と水層に分液する工程を含む、エピクロロヒドリンの製造方法。

## 【請求項2】

更に、得られた水層からエピクロロヒドリンを蒸留により回収する工程を含む、請求項1に記載のエピクロロヒドリンの製造方法。

## 【請求項3】

更に、水層中に存在する未反応のジクロロヒドリンを塩基により脱塩化水素化させて得られるエピクロロヒドリンを水層に存在するエピクロロヒドリンとともに水蒸気を用いたストリッピングにより留出させる請求項1に記載のエピクロロヒドリンの製造方法。

## 【請求項4】

更に、得られた油層から蒸留によりエピクロロヒドリンを回収する工程を含む、請求項1 ~ 3 いずれかに記載のエピクロロヒドリンの製造方法。

## 【請求項5】

更に、得られた蒸留残渣を脱塩化水素化する工程を含む請求項4に記載のエピクロロヒドリンの製造方法。

## 【請求項6】

分液工程での反応液のpHが7 ~ 13であることを特徴とする請求項1 ~ 5に記載のエピクロロヒドリンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ジクロロヒドリンを塩基により脱塩化水素化することによるエピクロロヒドリンの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

エピクロロヒドリンは、エポキシ樹脂や合成ゴムの原料、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、アミン付加物などの出発物質として、多量に使用されている。

## 【0003】

エピクロロヒドリンの製造方法としては、プロピレンの塩素化によるアリルクロライドの合成工程、アリルクロライドのクロロヒドリン化反応によるジクロロヒドリンの合成工程、及びジクロロヒドリンの脱塩化水素化によるエピクロロヒドリンの合成工程による方法がよく知られている。しかし、一般に行われているこの方法は以前よりトリクロロプロパン等の不要な塩素化物が副生すること及び廃水が多量に生じることが問題視されており、新しい製造方法が望まれていた。

## 【0004】

ジクロロヒドリンを製造する他の製造方法としては、ギ酸や酢酸等の触媒存在下において、グリセリンと塩化水素ガスを反応させて、ジクロロヒドリンを得る方法が知られている。この方法は、トリクロロプロパン等の不要な塩素化物が生成せずに、ジクロロヒドリンが製造できる点で好ましい。

## 【0005】

また、原料のグリセリンは低コストの再生可能資源であり、植物油や動物油を原料とする反応又はバイオディーゼルの製造により副生することから、経済的又は環境的観点から見ても望ましい原料であるといえる。

## 【0006】

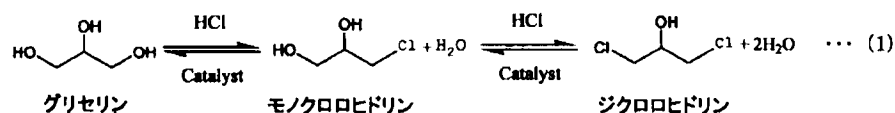
上記理由により、グリセリンからジクロロヒドリンを得る製造方法についての研究が近

年活発になされており、反応に有効な触媒のスクリーニングとともに、製造プロセスについても検討されている（特許文献1～4参照）。

【0007】

触媒存在下において、グリセリンと塩化水素ガスを反応させるクロロヒドリン類の製造方法は下記式（1）で示される。

【化1】



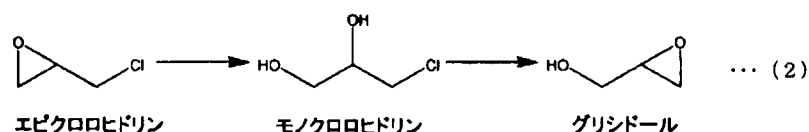
【0008】

グリセリンからジクロロヒドリンを製造する場合には、ジクロロヒドリンは主として1, 3-ジクロロ-2-プロパノールが生成し、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールと2, 3-ジクロロ-1-プロパノールとの生成比はおおよそ90:10～99:1である。これに対して、従来法であるアリルクロライドからジクロロヒドリンを製造する場合、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールと2, 3-ジクロロ-1-プロパノールとの生成比はおおよそ30:70である。1, 3-ジクロロ-2-プロパノールと2, 3-ジクロロ-1-プロパノールの脱塩化水素化の反応速度は大きく異なり、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールは2, 3-ジクロロ-1-プロパノールより脱塩化水素化の反応速度が速く、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールは比較的低温でも反応が進行するが、2, 3-ジクロロ-1-プロパノールは高温にしないと反応が進行しない。しかし、反応温度を高温にすると分解反応が促進されるため好ましくない。

【0009】

エピクロロヒドリンの効率的な合成を考えた場合、反応速度が速い1, 3-ジクロロ-2-プロパノールの脱塩化水素化は一般的に好ましいことであると考えられる。しかし、エピクロロヒドリンの収率を向上させるには、ジクロロヒドリンを脱塩化水素化しエピクロロヒドリンを合成する際に、合成したエピクロロヒドリンの分解反応を抑制する必要がある。合成したエピクロロヒドリンは塩基過剰条件化ではモノクロロヒドリンに変換される。また、モノクロロヒドリンは塩基と反応し、グリシドールを生成する（下記式2を参照）。モノクロロヒドリンが脱塩化水素化反応に使用する塩基と反応しグリシドールを生成した場合には、ジクロロヒドリンからエピクロロヒドリンを製造に使用する塩基も消費され、効率的な製造ができなくなる。また、廃水中のCOD負荷も増大するため好ましくない。

【化2】



【0010】

現在、一般的に行われている2, 3-ジクロロ-1-プロパノールを主成分とするジクロロヒドリンの脱塩化水素化反応は、以前より様々な試みがなされている。例えば、反応により生成するエピクロロヒドリンを水蒸気でストリッピングする方法がある（特許文献5、特許文献6参照）。また、本出願人が光学活性な2, 3-ジクロロ-1-プロパノールとアルカリ水溶液とを減圧下で攪拌しつつ反応させて生成する光学活性なエピクロロヒドリンを反応系外に留出させる方法がなされてきた（特許文献7参照）。しかし、上述のように脱塩化水素化反応の反応速度が大きく異なる1, 3-ジクロロ-2-プロパノールを主成分とするジクロロヒドリンの製造方法が確立されつつあり、従来の2, 3-ジクロロ-1-プロパノールを主成分とするジクロロヒドリンの脱塩化水素化反応だけではなく、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールを主成分とするジクロロヒドリンの効率の良い脱

塩化水素化を検討することが必要になった。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の実施形態を示す模式図1

【図2】本発明の実施形態を示す模式図2

【符号の説明】

【0076】

- 1 反応槽
- 2 管
- 3 管
- 4 管
- 5 分液槽
- 6 管
- 7 蒸留塔
- 8 管
- 9 管
- 10 管
- 11 蒸留塔
- 12 管
- 13 管
- 14 反応槽
- 15 管
- 16 管
- 17 蒸留塔
- 18 管
- 19 管
- 20 反応槽
- 21 管
- 22 管
- 23 蒸留塔
- 24 管
- 25 管
- 26 反応槽
- 27 管
- 28 管
- 29 管
- 30 管
- 31 蒸留塔
- 32 管
- 33 管
- 34 反応槽
- 35 管
- 36 管
- 37 管
- 38 分液槽
- 39 管
- 40 貯蔵槽
- 41 管
- 42 管
- 43 蒸留塔

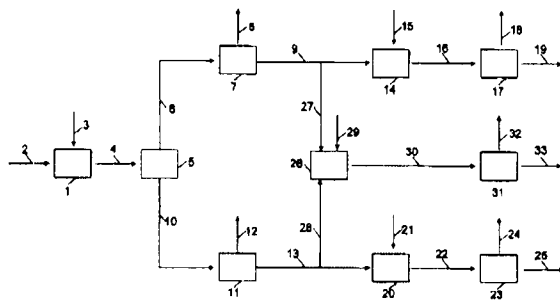
- 44 管
- 45 管
- 46 蒸留塔
- 47 管
- 48 管
- 49 管
- 50 反応槽
- 51 管
- 52 管
- 53 蒸留塔
- 54 管
- 55 管
- 56 管

【産業上の利用可能性】

【0077】

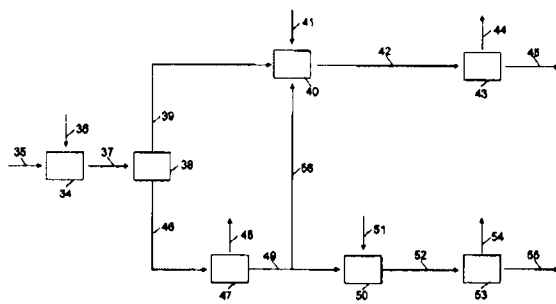
ジクロロヒドリンを塩基により脱塩化水素化し、エピクロロヒドリンを製造する方法において、本発明は、脱塩化水素化後の油層と水層の分液性を利用することにより、廃水又は使用するエネルギーの低減、更には特別な装置を用いないことによるプロセスの単純化、特に温和な条件による実施が可能である上に、高収率でエピクロロヒドリンの回収することが可能であることを特徴としている。製造及び回収されたエピクロロヒドリンは、エポキシ樹脂や合成ゴムの原料、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、アミン付加物などの出発物質として使用することができる。

【図1】





【図2】



- (72)発明者 北村 徹  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内
- (72)発明者 大高 誠治  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内
- (72)発明者 石原 利幸  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内
- (72)発明者 三木 康史  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内
- (72)発明者 小柳 圭司  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内
- Fターム(参考) 4C048 AA01 BB04 CC01 UU05 XX02